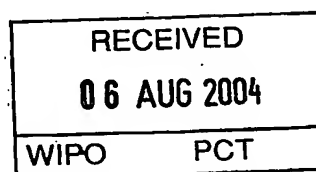


PCT/FR2004/050141  
25 JUIN 2004

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260999

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>15 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304698</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>15 AVR. 2003</b>		<b>1</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  L'AIR LIQUIDE Direction de la Propriété Intellectuelle 75, quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> S.6038 MD/GG			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE DE PRODUCTION DE LIQUIDES HYDROCARBONES METTANT EN OEUVRE UN PROCÉDE FISCHER-TROPSCH			
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
Nom ou dénomination sociale		L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance	
N° SIREN		5 5 2 0 9 6 2 8 1	
Code APE-NAF		2 4 1 A	
Adresse	Rue	75, quai d'Orsay	
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		01 40 62 52 26	
N° de télécopie (facultatif)		01 40 62 56 95	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>15 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0304698</b>		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			S.6038 MD/GG		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			DUCREUX		
Prénom			Marie		
Cabinet ou Société			L'AIR LIQUIDE S.A.		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			PG 10568		
Adresse	Rue		75, quai d'Orsay		
	Code postal et ville		75321	PARIS CEDEX 07	
N° de téléphone (facultatif)			01 40 62 51 27		
N° de télécopie (facultatif)			01 40 62 56 95		
Adresse électronique (facultatif)					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Marie DUCREUX			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI		

La présente invention concerne un nouveau procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés mettant en œuvre un des procédés connus pour la génération de gaz de synthèse, le procédé Fischer-Tropsch et notamment une

5 étape particulière de traitement du gaz résiduaire issu du procédé Fischer-Tropsch.

Il est connu de convertir des composés hydrocarbonés gazeux ou solides de base en produits hydrocarbonés liquides valorisables dans l'industrie pétrochimique ou les raffineries. Ce type de conversion se fait notamment dans les unités dites "gaz en liquide" ou "gas to liquid" en anglais (GtL) : la transformation des gaz en liquides permet un

10 transport plus aisé des hydrocarbures. Ces unités se situent souvent dans des lieux isolés et éloignés de toute autre industrie ce qui rend difficile la valorisation des réservoirs de gaz naturel ou des sous-produits dérivés du procédé de liquéfaction principal. Ce type de conversion GtL se fait habituellement par transformation des composés hydrocarbonés gazeux ou solides de base en un gaz de synthèse comprenant majoritairement  $H_2$  et  $CO$

15 (par oxydation partielle à l'aide d'un gaz oxydant et/ou réaction avec de la vapeur d'eau ou du  $CO_2$ ), puis traitement de ce gaz de synthèse selon le procédé Fischer-Tropsch pour obtenir un produit qui, après condensation, conduit aux produits hydrocarbonés liquides désirés. Lors de cette condensation, un gaz résiduaire est produit. Ce gaz résiduaire contient des produits hydrocarbonés de faibles poids moléculaire et des gaz n'ayant pas

20 réagi. En conséquence, il est généralement utilisé comme carburant dans un des procédés de l'unité GtL, par exemple dans une turbine de combustion associée à une turbine à vapeur ou pour la production d'énergie nécessaire au générateur de vapeur de l'unité GtL. Cependant, la quantité de gaz résiduaire à brûler dépasse souvent largement la demande de l'unité GtL en carburant. En outre, le gaz résiduaire comprend également

25 du  $CO_2$ , qui diminue l'efficacité de la combustion des produits hydrocarbonés et qui est relargué dans l'atmosphère, ce qui est contraire au respect des normes environnementales. Enfin, le gaz résiduaire comprend généralement des quantités de  $H_2$  et  $CO$  non converties : il n'est donc pas économique de les brûler.

Compte-tenu des contraintes environnementales relatives au  $CO_2$ , il a été proposé

30 de traiter le gaz résiduaire a été traité pour en éliminer le  $CO_2$ . US 5,621,155 décrit par exemple un procédé dans lequel une partie du gaz résiduaire du procédé Fischer-Tropsch est traité de manière à en éliminer le dioxyde de carbone et est ensuite recyclé dans l'étape du procédé Fischer-Tropsch. Toutefois, l'autre partie du gaz résiduaire contenant  $H_2$  et  $CO$  est toujours brûlé, ce qui n'est pas économique. En outre, du  $CO_2$  est toujours

35 relargué.

WO 01/60773 décrit également un procédé dans lequel le gaz résiduaire du procédé Fischer-Tropsch est traité pour en éliminer le  $\text{CO}_2$ . Le gaz résiduaire présentant une teneur en  $\text{CO}_2$  abaissée est utilisé comme carburant en divers endroits de l'unité.

5 US 6,306,917 décrit un procédé dans lequel le dioxyde de carbone est éliminé du gaz résiduaire issu du procédé Fischer-Tropsch. Ce document décrit également le traitement du gaz résiduaire pour en récupérer l'hydrogène à l'aide d'une membrane et le recyclage de cet hydrogène dans le réacteur Fischer-Tropsch. Le composé CO est lui envoyé à la combustion.

10 Le but de la présente invention est de proposer un procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés mettant en œuvre le procédé Fischer-Tropsch dans lequel le gaz résiduaire de ce procédé Fischer-Tropsch est traité de manière à permettre d'éviter la perte économique de  $\text{H}_2$  et CO par simple combustion.

15 Un autre but est de proposer un procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés mettant en œuvre le procédé Fischer-Tropsch dans lequel le gaz résiduaire est traité de manière à permettre à la fois d'éviter la perte économique de  $\text{H}_2$  et CO par simple combustion et d'éviter le relargage du  $\text{CO}_2$ .

L'invention a l'avantage de s'adapter à tous les types de gaz résiduaires. En outre, elle permet la réutilisation dans le procédé GtL des hydrocarbures, qui sont contenus dans le gaz résiduaire.

20 Dans ce but, l'invention concerne un procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés dans lequel le procédé Fischer-Tropsch est mis en œuvre, ledit procédé produisant des liquides hydrocarbonés et un gaz résiduaire comprenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6, et dans lequel le gaz résiduaire est soumis à un procédé  
25 de séparation produisant :

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Des formes et des modes de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemples non limitatifs, illustrés par les dessins joints dans lesquels :

- les figures 1 et 2 sont des schémas d'une unité GtL intégrant un procédé Fischer-Tropsch selon l'art antérieur,

35 - les figure 3 et 4 sont des schémas de différentes variantes du procédé selon l'invention.

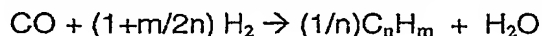
L'invention concerne donc un procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés dans lequel le procédé Fischer-Tropsch est mis en œuvre, ledit procédé produisant des liquides hydrocarbonés et un gaz résiduaire comprenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6, et dans lequel le gaz résiduaire est soumis à un procédé de séparation produisant :

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6.

L'invention concerne tout type de procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés mettant en œuvre le procédé Fischer-Tropsch. Généralement ces gaz hydrocarbonés sont issus d'une réaction de production d'un gaz de synthèse hydrocarboné (par exemple par oxydation partielle à l'aide d'un gaz oxydant et de vapeur d'eau). Ce gaz de synthèse comprend de l'hydrogène et du CO. Il est habituellement issu d'une unité de préparation d'un gaz de synthèse à partir de gaz naturel ou d'un gaz associé ou de charbon. Selon le procédé de l'invention, ce gaz de synthèse est soumis à une réaction de Fischer-Tropsch par mise en contact avec un catalyseur, favorisant cette réaction.

Au cours de la réaction de Fischer-Tropsch, l'hydrogène et le CO sont convertis en composés hydrocarbonés de longueur de chaîne variable selon la réaction suivante :



Du CO<sub>2</sub> est également produit au cours de cette réaction ; par exemple, par les réactions parallèles suivantes :



A la sortie du réacteur mettant en œuvre le procédé Fischer-Tropsch, la température des produits est abaissée généralement d'une température de l'ordre de 130°C à une température de l'ordre de 90 à 60°C si bien que l'on obtient d'une part un condensat, majoritairement composé d'eau et des liquides hydrocarbonés présentant un nombre de carbone supérieur à 4, et d'autre part, un gaz résiduaire comprenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, et des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6 et en outre généralement du dioxyde de carbone et de l'azote

La présente invention concerne le traitement de ce gaz résiduaire obtenu. Selon le procédé de l'invention, ce gaz résiduaire est soumis à un procédé de séparation produisant :

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, le procédé de séparation du gaz résiduaire produit en outre au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène.

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, le gaz résiduaire comprend également au moins du dioxyde de carbone et le procédé de séparation produit en outre au moins un flux gazeux comprenant majoritairement du dioxyde de carbone.

Selon une troisième variante du procédé selon l'invention, le gaz résiduaire comprend également au moins de l'azote et le procédé de séparation du gaz résiduaire produit en outre au moins un flux gazeux comprenant au moins de l'azote.

Selon l'invention, le procédé de séparation est avantageusement un procédé d'adsorption modulée en pression (procédé de séparation PSA) ("Pressure Swing Adsorption" en anglais). De préférence, le lit de l'adsorbeur mis en œuvre au cours du procédé de séparation PSA est composé d'au moins trois lits d'adsorbants différents, qui peuvent être les suivants : de l'alumine, du gel de silice et optionnellement un titano-silicate ou une zéolithe, l'ordre des trois lits d'adsorbants étant préférentiellement le suivant, selon le sens de circulation du gaz résiduaire dans l'adsorbeur : alumine, puis gel de silice, puis titano-silicate ou zéolithe si l'un de ces derniers est présent. En fonction des différents cycles de pression, le procédé de séparation PSA permet d'obtenir successivement :

- un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, puis

- un flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6,

- éventuellement un flux comprenant majoritairement de l'azote.

L'alumine permet d'éliminer l'eau présente dans le gaz résiduaire ainsi que les composés hydrocarbonés présentant un nombre de carbone supérieur à 5. Le gel de silice permet d'adsorber les composés hydrocarbonés et notamment les composés hydrocarbonés présentant un nombre de carbone d'au moins 3. De préférence, le gel de silice utilisé présente une concentration en alumine ( $Al_2O_3$ ) inférieure à 1 % en poids.

L'alumine et le gel de silice laissent par contre passer  $H_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$ , et  $CO_2$  et  $N_2$  s'ils sont présents dans le gaz résiduaire. Le titano-silicate ou la zéolithe permet d'adsorber l'azote. De préférence, le titano-silicate et la zéolithe présentent une taille de pores d'au plus  $3,7 \text{ \AA}$  ; ils sont de préférence échangés au lithium, au potassium ou au calcium. La structure de la zéolithe est de préférence choisie parmi les structures suivantes : LTA, CHA, AFT, AEI-AIPO18, KFI, AWW, SAS, PAU, RHO.

Les gaz issus du procédé de séparation du gaz résiduaire peuvent être ensuite valorisés à divers endroits de l'unité GtL. Ainsi, au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone issu du procédé de séparation du gaz résiduaire peut être utilisé comme gaz réactif dans une unité de préparation d'un gaz de synthèse comprenant  $H_2$  et  $CO$ , s'il y en a une, et/ou comme gaz réactif dans le procédé Fischer-Tropsch. De même, au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6 issu du procédé de séparation du gaz résiduaire peut être utilisé comme carburant et/ou comme gaz réactif dans la génération de gaz de synthèse. Au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène issu du procédé de séparation du gaz résiduaire peut être utilisé pour des procédés d'hydrocraquage, tel que celui qui permet de traiter les liquides hydrocarbonés présentant un nombre de carbone supérieur à 4 et issus du procédé Fischer-Tropsch. Enfin, au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement du dioxyde de carbone issu du procédé de séparation du gaz résiduaire peut être utilisé comme gaz réactif dans une unité de préparation d'un gaz de synthèse comprenant  $H_2$  et  $CO$ , s'il y en a une, ou comme gaz réactif dans le procédé Fischer-Tropsch. Ce dernier cas est utile lorsque le catalyseur Fischer-Tropsch produit du  $CO_2$  à partir de  $CO$  ; la réaction peut alors être équilibrée et la surproduction de  $CO_2$  évitée.

La figure 1 illustre un procédé selon l'art antérieur dans un site de production type GtL.

Un gaz de base (1) est traité dans une unité de préparation d'un gaz de synthèse (A) pour fournir un gaz de synthèse (2) contenant de l'hydrogène et du  $CO$ . Ce gaz de synthèse (2) est introduit dans une unité Fischer-Tropsch (B) où il est soumis à une réaction de Fischer-Tropsch puis à une condensation par exemple dans un ballon de décantation. Les produits issus de l'unité Fischer-Tropsch sont :

- le condensat (3) issu de la condensation qui comprend surtout de l'eau. Ce condensat est évacué du site de production GtL.

- des composés hydrocarbonés liquides (4) présentant un nombre de carbones supérieur à 4. Ces composés sont généralement soumis à un traitement (C) permettant



de couper leurs longues chaînes et d'obtenir des longueurs de chaîne d'au plus 6 carbones, par exemple à l'aide d'hydrogène. Les composés hydrocarbonés présentant un nombre de carbones supérieur (8) sont utilisés comme carburant dans une unité de génération d'électricité (D).

- 5        - un gaz résiduaire (5) comprenant un mélange de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  et d'hydrocarbures légers, présentant un nombre de carbones d'au plus 6, qui peut être soit en partie (6) réintroduit dans le réacteur Fischer-Tropsch, soit en partie (7) utilisé comme carburant dans une unité de génération d'électricité (D).

10       L'unité de génération d'électricité (D) alimente généralement une unité de production de vapeur d'eau.

La figure 2 reprend le procédé mis en œuvre sur la figure 1 à la différence duquel le gaz résiduaire (5) est traité par une unité (E) d'élimination du  $CO_2$ . Le  $CO_2$  récupéré (9) est injecté dans l'unité de production de gaz de synthèse (A).

15       La figure 3 illustre le procédé selon l'invention. A la différence des procédés de l'art antérieur décrits sur les figures 1 et 2, le gaz résiduaire (5), qui comprend un mélange de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  et d'hydrocarbures légers, présentant un nombre de carbones d'au plus 6, est traité par un procédé de séparation (F) conduisant à :

- 20       - un gaz (10) comprenant majoritairement de l'hydrogène et du CO, et du  $CO_2$ , qui est réintroduit dans l'unité de préparation d'un gaz de synthèse (A), et
- 25       - un gaz (11) comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbones d'au plus 6, qui peut en partie (11a) être réintroduit dans le réacteur Fischer-Tropsch (B) ou dans la génération de gaz de synthèse (A), soit en partie (11b) utilisé comme carburant dans une unité de génération d'électricité (D). Optionnellement un gaz (12) comprenant majoritairement de l'hydrogène peut être issu du procédé de séparation (F), ce gaz (12) peut être utilisé au cours du traitement (C) pour couper les chaînes des composés hydrocarbonés liquides (4) issus du procédé Fischer-Tropsch.

30       La figure 4 illustre une autre variante du procédé selon l'invention. A la différence des procédés de l'art antérieur décrits sur les figures 1 et 2, le gaz résiduaire (5) comprenant un mélange de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  et d'hydrocarbures légers, présentant un nombre de carbones d'au plus 6, est traité par un procédé de séparation (F) conduisant à :

- un gaz (11) comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbones d'au plus 6, qui peut en partie (11a) être réintroduit dans le réacteur Fischer-Tropsch (B) ou dans la génération de gaz de synthèse (A), soit en partie (11b) utilisé comme carburant dans une unité de génération d'électricité (D).

- un gaz (12) comprenant majoritairement de l'hydrogène peut être issu du procédé de séparation (F), ce gaz (12) peut être utilisé au cours du traitement (C) pour couper les chaînes des composés hydrocarbonés liquides (4) issus du procédé Fischer-Tropsch, et

5 - un gaz (13) comprenant majoritairement de l'hydrogène et du CO, qui est réintroduit dans le réacteur Fischer-Tropsch (B), et

- un gaz (14) comprenant majoritairement du CO<sub>2</sub>, qui est introduit dans l'unité de préparation du gaz de synthèse (A).

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion de gaz hydrocarbonés en liquides hydrocarbonés dans lequel le procédé Fischer-Tropsch est mis en oeuvre, ledit procédé produisant des liquides hydrocarbonés et un gaz résiduaire comprenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6, caractérisé en ce que le gaz résiduaire est soumis à un procédé de séparation produisant :

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et

- au moins un flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de séparation du gaz résiduaire produit en outre au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz résiduaire comprend au moins du dioxyde de carbone et en ce que le procédé de séparation du gaz résiduaire produit en outre au moins un flux gazeux comprenant majoritairement du dioxyde de carbone.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz résiduaire comprend au moins de l'azote et en ce que le procédé de séparation du gaz résiduaire produit en outre au moins un flux gazeux comprenant majoritairement de l'azote.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé de séparation est un procédé d'adsorption modulée en pression (procédé de séparation PSA).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le lit de l'adsorbeur mis en oeuvre au cours du procédé de séparation PSA est composé d'au moins deux lits d'adsorbants différents choisis parmi les adsorbants suivants : alumine et gel de silice.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'ordre des deux lits d'adsorbants est le suivant, selon le sens de circulation du gaz résiduaire dans l'adsorbeur : alumine, puis gel de silice.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le lit de l'adsorbeur comprend un troisième lit comprenant un titano-silicate ou une zéolithe et en ce que ce troisième lit est placé après les lits d'alumine et de gel de silice selon le sens de circulation du gaz résiduaire dans l'adsorbeur.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone issu du procédé de séparation du gaz résiduaire est utilisé comme gaz réactif dans un procédé de synthèse d'un gaz comprenant  $H_2$  et  $CO$ .

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone issu du procédé de séparation du gaz résiduaire est utilisé comme gaz réactif dans le procédé Fischer-Tropsch.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6 issu du procédé de séparation du gaz résiduaire est utilisé comme carburant.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement des hydrocarbures présentant un nombre de carbone d'au plus 6 issu du procédé de séparation du gaz résiduaire est utilisé comme gaz réactif dans la génération de gaz de synthèse.

13. Procédé selon l'une des revendications 2 à 12, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène issu du procédé de séparation du gaz résiduaire est utilisé pour des procédés d'hydrocraquage.

14. Procédé selon l'une des revendications 3 à 12, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux gazeux comprenant majoritairement du dioxyde de carbone issu du procédé de séparation du gaz résiduaire est utilisé comme gaz réactif dans un procédé de synthèse de gaz comprenant  $H_2$  et  $CO$ .

# DESSINS PROVISOIRES

1/2

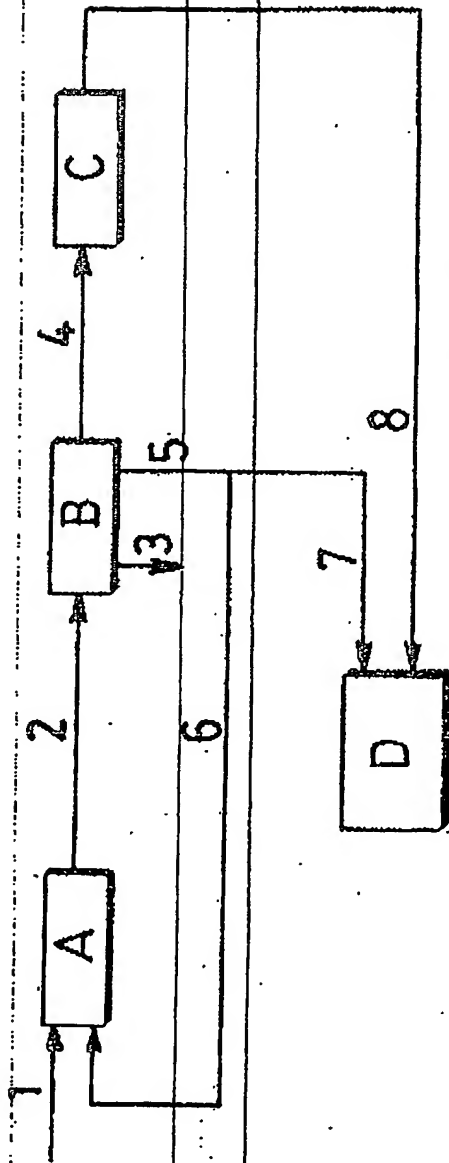


FIG.1

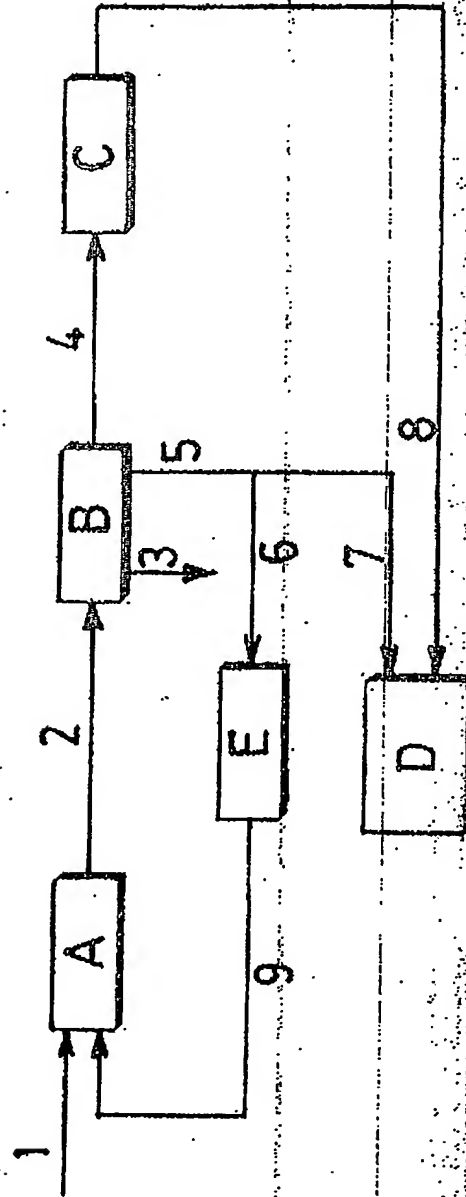


FIG.2

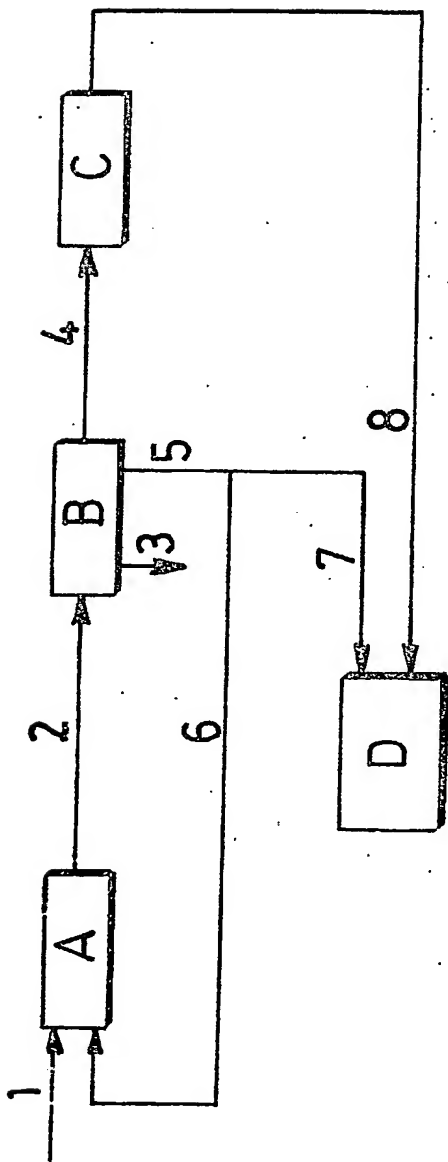


FIG. 1

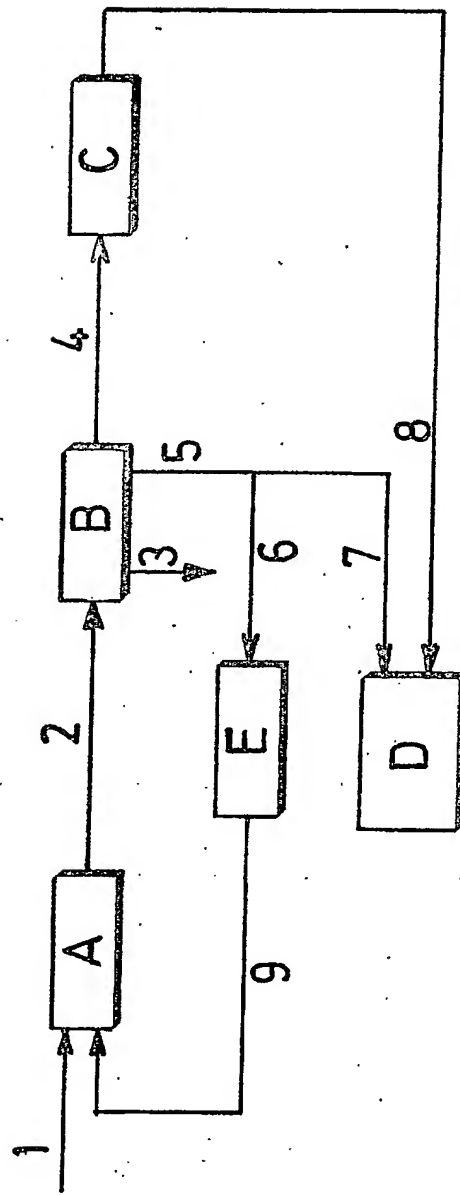


FIG. 2

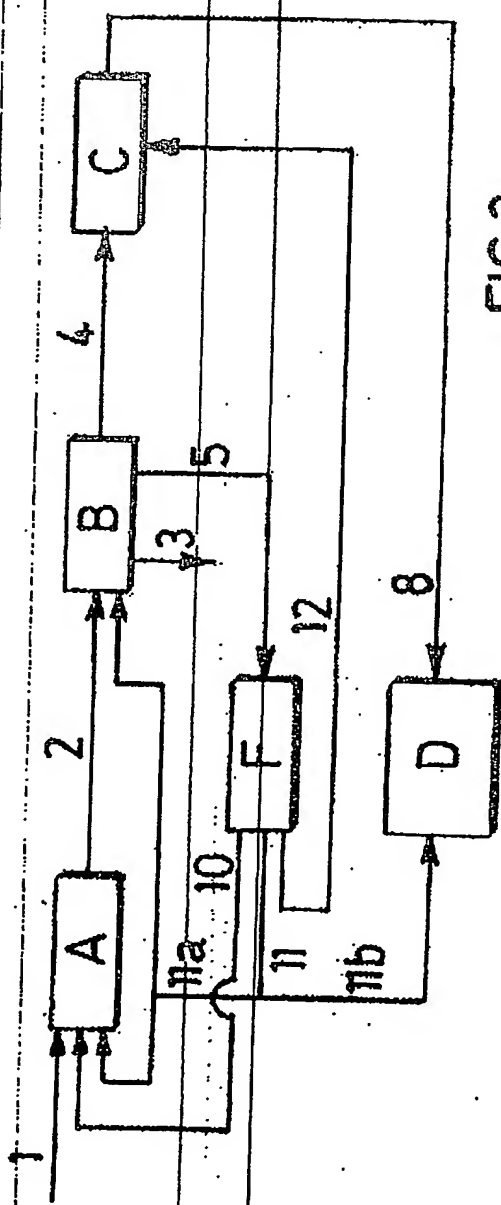


FIG. 3

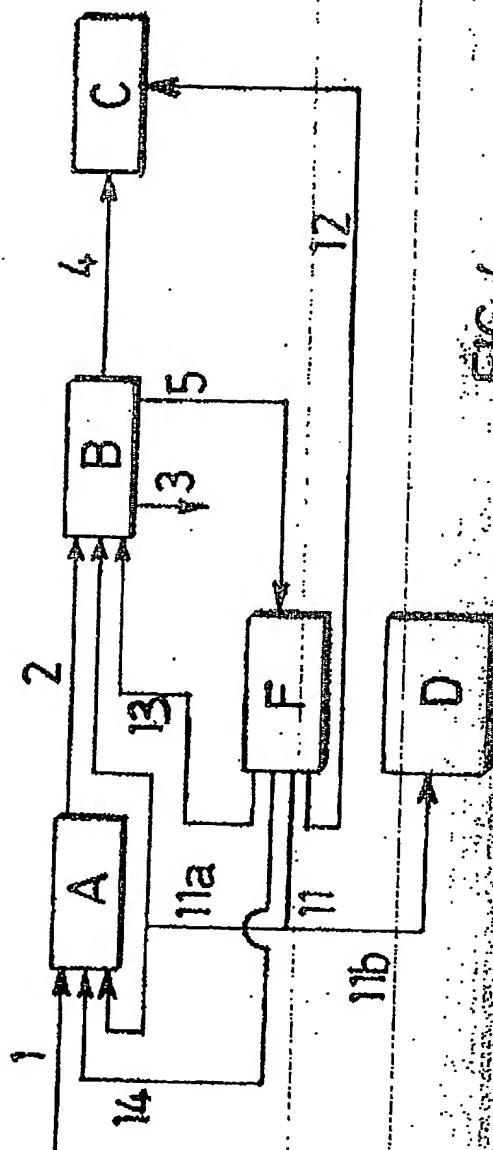


FIG. 4

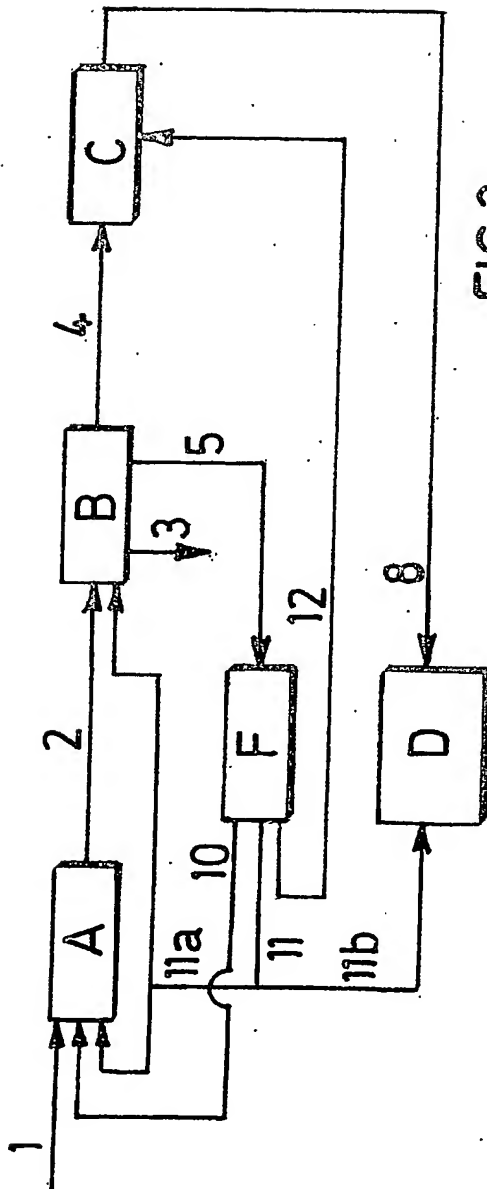


FIG. 3

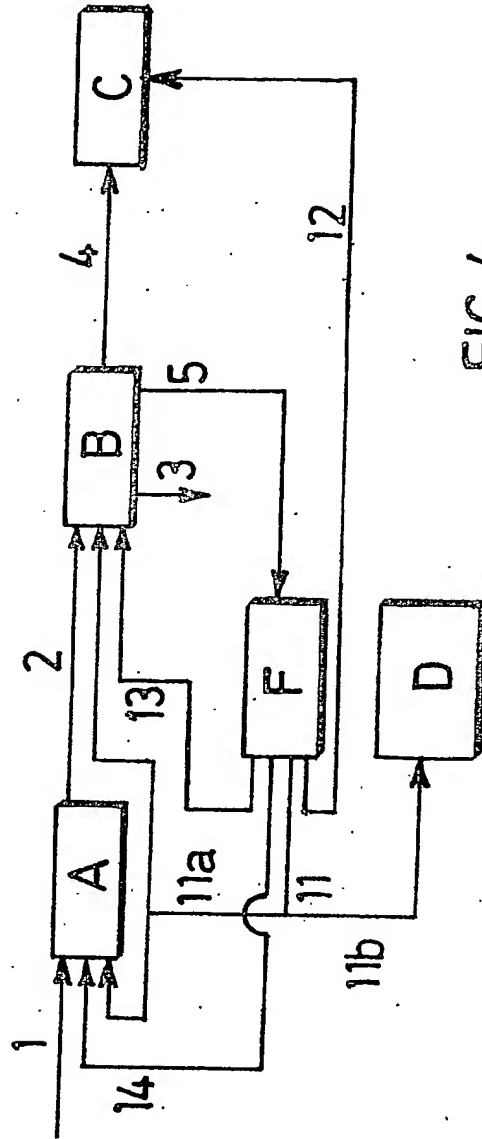


FIG. 4



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

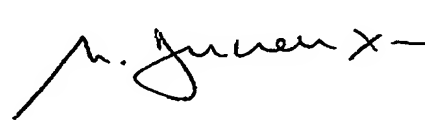
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S6038 MD/GG	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304698	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PRODUCTION DE LIQUIDES HYDROCARBONES METTANT EN OEUVRE UN PROCEDE FISCHER-TROPSCH			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75 quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		WENTINK	
Prénoms		Paul	
Adresse	Rue	7, rue A.J. de Pommelen	
	Code postal et ville	78860	SAINT NOM LA BRETECHE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CIEUTAT	
Prénoms		Denis	
Adresse	Rue	53, avenue Charles de Gaulle	
	Code postal et ville	92200	NEUILLY SUR SEINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DE SOUZA	
Prénoms		Guillaume	
Adresse	Rue	1, rue du Capitaine Ferber	
	Code postal et ville	92130	ISSY LES MOULINEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 15 avril 2003			
Marie DUCREUX			

**PCT/FR2004/050141**

